

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-281272

(43)Date of publication of application : 29.10.1996

51)Int.Cl.

C02F 1/461

C02F 1/32

C02F 1/34

21)Application number : 07-112386

(71)Applicant : NIPPON TECHNO KK

22)Date of filing : 13.04.1995

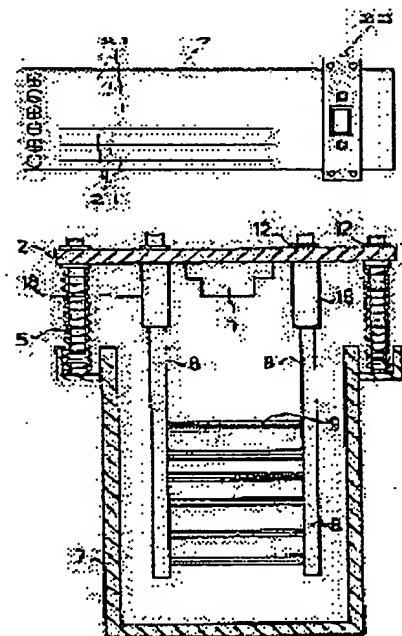
(72)Inventor : OMASA TATSUAKI

54) WASTE WATER TREATING DEVICE BY ELECTROLYTIC OXIDATION

57)Abstract:

PURPOSE: To treat waste electroless plating water by electrolytic oxidation so as to decrease BOD and COD to standard values or below and to effectively remove metallic components by combining an electrolytic oxidation cell having a pair of electrodes and a vibration stirring machine which vibrates and stirs the inside of the cell.

CONSTITUTION: For example, the waste electroless nickel plating water is put into the prescribed cell 7 and three sets of electrode pairs 21 are arranged therein. Current is passed via a current rectifier. The vibration stirring machine 22 is installed on the extension direction side of the electrode plates in such a manner that the flow by vibration stirring is disturbed by the presence of the electrode group 21. At this time, the vibration stirring machine 22 vibrates and stirs an electrolytic oxidation cell as a vibration vane part fixed with vibration vane plates 5 via vibration vane fixing member 10 receives the vibrations of a vibration motor 1 via a basic vibration member 2 and a vibration rod 8. The vibration motor 1 is capable of generating arbitrary vibration between 10 and 500Hz by an inverter. Further, the vibration vane part is inclined 5 to 30° in either direction of (-) from (+) when the direction perpendicular to the vibration rod 8 is specified to 0.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.11.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2767771

[Date of registration] 10.04.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-281272

(43)公開日 平成8年(1996)10月29日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F 1/461			C 0 2 F 1/46	1 0 1 B
1/32	Z A B		1/32	Z A B
1/34	Z A B		1/34	Z A B

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平7-112386

(22)出願日 平成7年(1995)4月13日

(71)出願人 392026224

日本テクノ株式会社

東京都大田区池上6丁目8番5号

(72)発明者 大政 龍晋

神奈川県藤沢市片瀬山5丁目28番11号

(74)代理人 弁理士 友松 英爾 (外1名)

(54)【発明の名称】 電解酸化による廃水処理装置

(57)【要約】

【目的】 廃水、とくに金属含有廃水、とりわけ無電解めっき廃水を電解酸化により処理して、BOD、CODを規制値以下に大巾に低減するとともに金属成分を効果的に除去する廃水処理装置の提供。

【構成】 (A) 少なくとも1対の電極を備えた電解酸化槽と、(B) その槽内を振動攪拌するための振動攪拌機、とよりなることを特徴とする電解酸化による廃水処理装置。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 少なくとも1対の電極を備えた電解酸化槽と(B) その槽内を振動攪拌するための振動攪拌機とよりなることを特徴とする電解酸化による廃水処理装置。

【請求項2】 前記振動攪拌機が振動モーターを備えた振動発生部とそれに接続した振動軸および振動軸に回転不能に固定された一段または多段の振動羽根部よりなり、かつ該振動羽根部は振動によりその先端近傍がしなうものである請求項1記載の電解酸化による廃水処理装置。

【請求項3】 前記振動発生部が下方に垂直に伸びた三本以上の支持棒、それに対応して電解酸化槽側から上方に垂直に伸びた支持棒および上下支持棒を取り巻くスプリングにより支持されているものである請求項1または2記載の電解酸化による廃水処理装置。

【請求項4】 前記振動モーターがインバーターにより10～500Hzの間の任意の振動を発生できるものである請求項1、2または3記載の電解酸化による廃水処理装置。

【請求項5】 前記振動羽根部が振動棒の直角方向を0°としたとき、(+)から(-)のいずれかの方向に5～30°傾斜している請求項1、2、3または4記載の電解酸化による廃水処理装置。

【請求項6】 前記振動発生部と前記振動棒との接続部に、振動応力分散手段が設けられている請求項1、2、3、4または5記載の電解酸化による廃水処理装置。

【請求項7】 廃水に紫外線照射をするための手段を付設した請求項1、2、3、4、5または6記載の電解酸化による廃水処理装置。

【請求項8】 廃水に紫外線照射をするための手段が、電解酸化槽からの循環用パイプラインの一部を透明パイプとし、そこに紫外線照射灯を設けたものである請求項7記載の電解酸化による廃水処理装置。

【請求項9】 前記廃水が、金属含有廃水である請求項1、2、3、4、5、6、7または8記載の電解酸化による廃水処理装置。

【請求項10】 前記金属含有廃水が、無電解めっき廃水である請求項9記載の電解酸化による廃水処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電解酸化による廃水処理装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 廃水処理の方法を原理的に大別すると次の通りである。

1. 物理的処理法
2. 化学的処理法
3. 生物化学的処理法

物理的処理法とは、廃水を希釈、沈殿、濾過などにより

汚染度を低めて放流する方法であり、沈殿、濾過を良好にするために、気曝、攪拌など、物理的操作を加えることもある。最も簡易で経費も少なくすむ方法である。化学的処理法とは、化学薬品を用いた中和、酸化、還元、凝集反応、吸着およびイオン交換反応を利用する方法であり、酸またはアルカリ性廃液を放流するにあたり、安全なpH領域とし、やっかいな分子は無害の塩の沈殿とし、またイオン交換性樹脂などにより、捕捉する方法である。処理施設にも廃液の適応する種々の方法がある。

【0003】 生物化学的処理法とは、有機性の産業廃液および下水などの処理に適し、広く、大規模に実施している方法である。水中に存在する微生物に好適な環境を与えれば、微生物が有機性成分を栄養として繁殖し、廃水中の有機性汚染物を無害な物質に変化させる。この方法には、好気性微生物による酸化反応によるものと、嫌気性微生物による還元・腐敗作用によるものの2種がある。

【0004】 一般に、有機成分を一工程で除去することが困難なため、上記各種の方法を組み合わせる必要があったり、処理時間の延長、場所、面積の増大など問題が多い。

【0005】 廃水、特にめっき廃水、とりわけ無電解めっき廃水は、金属がイオンとして存在しているため、活性汚泥を使用した生物化学処理法は採用することができない。また、沈殿、濾過などの物理的廃水処理法も金属イオンを除去することはできない。

【0006】 めっきの廃水処理の主な方法は下記のとおりである。

a. 回収法

30 イオン交換を利用してクロムめっき廃液やクロメート廃液中のクロム酸を回収し再利用する方法である。また、廃液を加熱濃縮して再利用する方法もある。スラッジができないのが特徴で、再利用により廃水処理費用の一部がカバーできる。

b. 分解法

シアン廃水に次亜塩素酸ソーダを加えてシアンを窒素と炭酸ガスに分解し無害とする電解によるシアン廃液分解法である。

c. 沈殿法

40 クロムめっき廃液中の六価クロムを三価に還元し、アルカリを加えて水酸化クロムとして沈殿させたり、硫酸銅めっき廃液にアルカリを加えて銅を沈殿させる方法であるが、スラッジの捨て場所に困る。

d. 中和法

アルカリ脱脂液や硫酸脱錆液に酸またはアルカリを加えて中性とする方法である。

しかし、いずれの方法も金属錯塩の除去回収は困難である。

【0007】 化学的廃水処理法の1つとして電解酸化も考えられるが、めっき廃水はCODが数千～20000

といったように高く、これを電解酸化してもCODはせいぜい3000程度までしか下げることができず、この濃度は規制値以上の値であるため、このまゝでは下水に放水できない。そこで、電解酸化の効率を高めるために攪拌が考えられるが、プロペラ式攪拌では十分な攪拌効果を上げることはできない。他の攪拌手段としてエアレーションが考えられるが、十分な攪拌効果を達成するほどのエアレーションを行うと、電解で発生する水素と、エアレーションによりどんどん供給される空気中の酸素とが混合し、爆気を形成する可能性が高い。したがって、めっき廃水の処理としては、電解酸化はシアン廃水の一部に使用されるにすぎなかった。

【0008】

【本発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、廃水、とくに金属含有廃水、とりわけ無電解めっき廃水を電解酸化により処理して、BOD、CODを規制値以下に大巾に低減するとともに金属成分を効果的に除去する廃水処理装置を提供する点にある。

*

水素放電管	: 1680~5000Åの連続スペクトル
キセノン放電管	: 2400~12000Åの連続スペクトル と遠赤外線スペクトル
水銀ランプ	: 水銀の輝線スペクトル(2000~3000Å)
超高圧水銀灯	: 2000~3000Åの連続スペクトル
殺菌灯	: 水銀の輝線スペクトル(2000~3000Å)
蛍光健康灯	: 約2900Åと水銀の輝線スペクトル(2000~3000Å)
ブラックライトランプ	: 約3600Åの蛍光線と水銀輝線スペクトル
高圧C紫外線灯	: 高出力広帯域でUVエネルギー効率が極めて高い

などを挙げることができる。波長としては200~400nm、好ましくは200~300nmのものであり、一般に中心が253.7nmの波長をもつ高圧水銀ランプなどを用いることができる。

【0013】紫外線灯は、市販の10W~40KWのものを1~複数本使用する。使用形態は前述のように透明管の外側に設置する方法のほか、管を二重とし、その中心にランプを設けることもできる。

【0014】本発明における廃水としては、めっき廃水や無電解めっき廃水をはじめ、めっき前処理に使用される洗浄液の廃水などを挙げることができる。とくに金属錯塩を含有する廃水、たとえば濃厚な無電解めっき廃水に対して本発明の装置は極めて有効である。

【0015】従来の電解酸化によりこれらの廃水を処理してもCODはせいぜい3000程度までであり、これにプロペラ式の攪拌、循環攪拌あるいは散気管によるアワ立ち攪拌などの従来方式の攪拌を併用してもCODのレベルを1000以下に下げることができなかった。

【0016】それに対して、電解酸化に本発明者の開発した振動攪拌を併用すると驚くべきことにCODのレベルを二桁以下のレベルまで低下させることができ、併せて、電解酸化においてのぞましい条件、すなわち(イ)

*【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)少なくとも1対の電極を備えた電解酸化槽と(B)その槽内を振動攪拌するための振動攪拌機とよりなることを特徴とする電解酸化による廃水処理装置に関する。

【0010】本発明の電解酸化の好ましい条件は、

電気量* ; 1~10アンペア/リットル

電流密度 ; 3~15A/dm²

浴温度 ; 20~80℃

電極間距離 ; 5~10cm

pH ; 3.5~6.0

である。*処理液1リットル当りに流す電流

【0011】本発明において前記廃水に紫外線を照射すると廃水中のCODやBODを一層大幅に低下させることができる。

【0012】前記紫外線を照射するための照射灯としては、

攪拌効果の向上、(ロ)ミスト発生の抑制、(ハ)高電流を流すことが可能、(ニ)電極間距離を短くしても過電流が生じない、などの効果があり、本発明の産業上寄与するところは極めて大きい。

【0017】無電解めっき液は、

(A)主成分

1. 金属塩(ニッケル、コバルト、銅、すず、銀、白金やこれらの合金などが含まれている)

2. 還元剤、次亜リン酸ナトリウム、水素化ほう素、ナトリウム、ヒドラジンなど

(B)補助成分

1. pH調整剤: 水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウムなどの塩基性化合物、無機酸、有機酸など

2. 緩衝剤 : クエン酸ナトリウム、酢酸ナトリウムなどのオキシカルボン酸系統

ほう酸などの無機酸で解離定数の低いもの

有機酸、無機酸のアルカリ塩など

3. 錯化剤 : 有機酸のアルカリ塩、トリエタノールアミン、エチレンアミン、グリシンなど

4. 促進剤 : 硫化物、ふっ化物

5. 安定剤 : 鉛の塩化物、硫化物、硝化物など

6. 改良剤 : 界面活性剤など

が含まれており、めっきの進行とともにバランスが相違して老化する。無電解ニッケル老化液の化学的処理方法としては、過酸化水素を用いて、酸化処理を行う方法があるが、錯化剤、緩衝剤に対しては酸化能力が弱い。本発明の電解酸化は、老化めっき浴中に酸素を、少ない電力で発生させることができる。また、陰極にニッケルが析出し、陽極では還元剤、錯化剤、緩衝剤を酸分解できる。酸分解を促進するため、塩素イオンを加えると更に効果が向上する。

【0018】本発明における振動攪拌機としては、本発明者が開発した特公平6-71544号公報、特開平6-287799号公報、特開平6-304461号公報記載の発明および特願平5-245950号、特願平6-337183号の発明がいずれも使用できるが、基本的には本発明の振動攪拌機は、振動モーターを備えた振動発生部とそれに接続した振動軸および振動軸に回転不能に固定された一段または多段の振動羽根部よりなり、かつ該振動羽根部は振動によりその先端近傍がしなり、これにより系が振動と流動をおこして攪拌されるものである。

【0019】また、本発明においては、振動発生部と電解酸化槽とは、図3の振動発生部から下方に垂直に伸びた三本以上、好ましくは四本の支持棒、それに対応して電解酸化槽側から上方に垂直に伸びた支持棒および上下支持棒を取り巻くスプリングにより係合されていることが好ましい。とくに、上と下の支持棒は前記スプリングにより非接触状態に保たれていることが好ましい。これにより、振動発生部に横ゆれが発生しても前述の係合部分でうまく横ゆれを吸収することができ、装置全体に好ましくない横ゆれの発生、それに伴う騒音の発生を防止することができる。

【0020】この横ゆれ防止機構を備えた振動攪拌機は、図3、図4、図5に示し、これらの図における横ゆれ防止機構の拡大図は、図6に示す。図中5はスプリング、46は電解酸化槽またはそれに設けられた架台あるいは補強部材、47は基本振動部材または振動伝達部材より下方に垂直に伸びた支持棒、48は前記46より上*

振動モーターの出力

75W (200V、3相)
150W (200V、3相)
250W (200V、3相)
400W (200V、3相)
750W (200V、3相)

なお、モーター出力を3KWにすれば100m³の容量のものを充分攪拌できる。

【0025】通常、振動モーターは、電解酸化槽上、電解酸化槽側壁にあるいは固い床の上に架台をおきその上にセットする。槽の厚みが薄く（ステンレス槽5mm以下）液の振動によりタンク側壁や床面に振動が伝えられる場合は槽の外側に架台を設置することが好ましい。槽

*方に垂直に伸びた支持棒である。

【0021】振動の程度は通常10~60Hz程度で充分であるが、より振動数を高めたいときには500Hz位まで上げることができる。振動数が高い場合には振動発生部と振動棒との接触近辺に振動応力の集中によるひび割れや破断が発生することがあるので、この部分に振動応力分散手段（本出願人の特願平6-337183号の出願に詳述しており、この技術のすべてが本発明でも使用できる）を設けることが好ましい。

【0022】一つの振動応力分散手段は、振動発生部と振動棒の接続部において、振動発生部の下部の振動棒の周りに設けられるゴム質リングであり、その長さは振動棒の直径より長く、通常、振動棒の直径の3~8倍であり、かつその太さは振動棒の直径より1.3~3.0倍とくに約1.5~2.5倍大きいものが好ましい。別の見地から述べれば、振動棒の径が10~16mmの丸棒であるときは、ゴム質リングの肉厚は10~15mmが好ましく、振動棒（丸棒）の直径が20~25mmのときは、ゴム質リングの肉厚は20~30mmが好ましい。例えば、図7に示すように、振動伝達部材3に振動棒8を連結するに当り、振動伝達部材3の所定の穴に振動棒8を通し、振動棒8の端部をナット12、13、ワッシャーリング16により固定し、一方、振動伝達部材3の反対側は、振動棒8に前記のゴム質リング18を挿入し、ナット14、15により固定する。

【0023】前記ゴム質リングは、硬い天然ゴム、硬い合成ゴム、合成樹脂等のショアーA硬度80~120、好ましくは90~100の硬質弾性体により構成することができる。とくに、ショアーA硬度90~100の硬質ウレタンゴムが耐久性、耐薬品性の点で好ましい。

【0024】振動は、10~500ヘルツ（Hz）、好ましくは20~400ヘルツ（Hz）、とくに好ましくは20~300ヘルツ（Hz）の振動を発生する振動モーターなどにより行う。振動モーターの出力と攪拌容量の関係は、通常の水溶液の場合おおよそ下記のとおりである。

【表1】

攪拌容量

~200リットル
200~350リットル
350~800リットル
800~1500リットル
1500~2500リットル

の厚みが5mm以下の場合には、槽の側壁にバンドを締めるような要領で補強部材を付設し、そこに振動発生部を設置するとよい。振動モーターの発生する振動は、基本振動部材を介して振動棒に伝えられる。この場合、振動モーターは通常基本振動部材の上側に設ける（図4、図5参照）よりも下側に吊り下げる形でセットする（図3参照）ことが好ましい。このようにすることにより重

心を下げることができ、横ぶれの発生を少なくすることができる。

【0026】例えば、図3に示すように電解酸化槽7上に弾性体11を介して架台6を載置し、その上にスプリング5付支持枠上に基本振動部材2を設け、これに振動モーター1を取付ける。取付けは図4、図5に示すように基本振動部材2の上方であってもよいが、下方に取付けた方が振動発生源の重心が下がり、不要の横ぶれを防止することができる。図3では振動モーター1は基本振動部材2に吊り下げられている。このケースにおいては振動伝達部材3は不要であり、小型化が可能である。振動モーター1は必ずしも電解酸化槽7上に設ける必要はなく、基本振動部材あるいは振動伝達部材を電解酸化槽の外側まで延長し、その延長された基本振動部材の上側または下側に振動モーターを取付け、その振動を振動棒に伝えることもできる。

【0027】また、図3に示すように、振動棒8を振動モーターの両側に2本取付けることもできるし、図5に示すように1本だけをとりつけることもできる。

【0028】振動モーターによる振動羽根部先端の振動幅は、8～20mm程度、振動モーターの振動数はインバーターによりHzをどの程度に決定するかによって決まるが、通常は2000～6000v t m（振動数/分）、好ましくは2000～4000v t mである。

【0029】回転しない振動羽根部は、振動羽根板と振動羽根板用固定部材よりなるか、振動羽根板を複数枚重ねたもの、あるいは振動羽根板と振動羽根板用固定部材を一体成形したものを使用することができる。

【0030】前記振動羽根板は、材質として、好ましくは薄い金属、弾力のある合成樹脂、ゴム等が使用できるが、振動モーターの上下の振動により、少なくとも羽根板の先端部分がフラッター現象（波を打つような状態すなわしなりを発生する状態）を呈する厚みであり、これにより系に振動に加えて流動を与えることができる。金属の振動羽根板の材質としてチタン、アルミニウム、銅、鉄、ステンレス鋼、これらの合金が使用できる。合成樹脂としては、ポリカーボネート、塩化ビニル系樹脂、ポリプロピレンなどが使用できる。振動エネルギーを伝えて振動の効果を上げるため厚みは特に限定されないが一般に金属の場合は0.2～2mm、プラスチックの場合は0.5～10mmが好ましい。過度に厚くなると振動撹拌の効果が減少する。

【0031】振動羽根板の材質として弾性のある合成樹脂、ゴム等を使用する場合には、厚みは特に限定されないが一般に1～5mmが好ましいが、金属たとえばステンレスの場合は0.2～1mmたとえば0.5mmのものが好ましい。また、振動板の振幅は、2～30mm、好ましくは5～10mmである。

【0032】振動軸に対し振動羽根部は一段又は多段に取り付けることができる。振動羽根部を多段にする場

合、振動モーターの大きさにより5～7枚が好ましい。多段の段数を増加する場合、振動モーターの負荷を大きくすると振動巾が減少し、振動モーターが発熱する場合がある。振動軸に対し振動羽根部の角度は水平でもよいが、傾斜角度 α （図8のA参照）が5～30度、とくに10～20度に傾斜させて振動に方向性をもたせることが好ましい。これにより液の流動を一層促進することができる。

【0033】振動羽根板は振動羽根板用固定部材により上下両面から挟みつけて振動棒に固定することにより振動羽根部を形成することができる。また、図8に示すように振動羽根板用固定部材10と振動羽根板9が振動軸の側面からみて一体的に傾斜および/またはわん曲していることが好ましい。わん曲している場合でも、全体として前述のように5～30度とくに10～20度の傾斜をもたせることが好ましい。振動羽根板と振動羽根板用固定部材が同一の傾斜および/またはわん曲面をもつ方が振動応力を分散するのに有効であり、とくに振動周波数が高くなったときは、これにより振動羽根板の破損を回避することができる。

【0034】また、振動羽根板と振動羽根板用固定部材は例えばプラスチックを用いて一体成形することにより製造することもできる（図8のC参照）。この場合は振動羽根板と、振動羽根板用固定部材を別々に使用する場合に較べて、その接合部分に被処理物が浸入、固着し、洗浄に手間がかかるという欠点を回避することができる。また、図8に示すように羽根板と固定部材を一体化したことにより、厚みの段差が発生せず、応力集中を避けることができるので、羽根板の破損を避けることができる。

【0035】振動羽根部に傾斜および/またはわん曲を与えた場合には、多数の振動羽根部のうち、下位の1～2枚を下向きの傾斜および/またはわん曲とし、それ以外のものを上向きの傾斜および/またはわん曲とすることもできる。このようにすると、撹拌槽底部の撹拌を充分行うことができ、下部に溜りが発生するのを防止することができる。

【0036】振動羽根部の振動に伴って発生する振動羽根板の“しなり現象”の程度は、振動を与える周波数、振動羽根板の長さ、厚み、被撹拌物の粘度、比重などによって変化するので、与えられた周波数においてもっともよく“しなる”長さ、厚みを選択することが好ましい。周波数と振動羽根板の厚みを一定にして、振動羽根板の長さを変化させてゆくと、振動羽根板のしなりの程度は図9に示すように長さ（固定部材より先の部分の長さ）が大きくなるに従ってある段階までは大きくなるが、それをすぎるとしなりは小さくなり、ある長さはときにはほとんどしなりがなくなり、さらに振動羽根板を長くするとまたしなりが大きくなるという関係をくりかえすことが判ってきた。その様子のモデルを図9に示

す。

【0037】したがって、振動羽根板の長さ（固定部材より先の部分の長さ）は、好ましくは、第1回目のピークを示す長さか、第2回目のピークを示す長さを選択することが好ましい。第1回目のピークを示す長さにするか、第2回目のピークを示す長さにするかは、系の振動を強くするか、流動を強くするかによって適宜選択できる。第3回目のピークを示す長さを選択した場合は、振*

*動巾が小さくなる。

【0038】周波数37~60Hz、75KWでSUS304製の振動板のいろいろの厚みのものについて、ほぼ第1回目のピークを示す長さ、第2回目のピークを示す長さを求めたところ、つぎのような結果が得られた。

【0039】

【表2】

厚み (mm)	第1回目ピーク の長さ (mm)	第2回目ピーク の長さ (mm)
0.10	約15	-
0.20	約25	約70
0.30	約45	110~120
0.40	約50	140~150
0.50	約55	

なお、この実験における長さは、振動羽根板用固定部材の先端から振動羽根板の先端までの長さ（図8のAにおけるmの長さ）で示したものであり、振動棒中心から前記固定部材先端部までの長さ（図8のAにおけるnの長さ）は27mm、振動羽根板の傾斜角 α は上向き15°の場合である。

【0040】本発明では、振動攪拌に加えて、必要に応じてエアレーションも併用することができ、散気管をタンク底部に設置することもできるが、系は水素が発生しているので、爆気を形成しないように注意する必要がある、モータも防爆型とすることが好ましい。

【0041】本発明で用いる陰極は、回収金属が電着しやすく、また電着したものを後で容易に剥離できるものであることが好ましい。また、陽極としては、電流が流れやすく、かつ不溶性で消耗しないものが好ましく、とくに酸化鉛被覆電極が好ましい。本発明実施例で使用している好ましい電極は、陰極がステンレス電極（例、SUS304）であり、陽極は、チタン基板上に α 型二酸化鉛層を、ついで β 型二酸化鉛層を被覆し、全酸化鉛層を0.5~1mmとした穴あき板を使用した。これらの電極の使用により電流密度を上げることができた。

【0042】

【実施例】以下に本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

【0043】実施例1

200リットルの耐熱性塩化ビニル系樹脂製の槽に、硫酸ニッケル30g/リットル（ニッケル5200ppmに相当）、次亜リン酸ソーダ30g/リットル、グリシン20g/リットルを含み、pHが4.2の無電解ニッケルめっき廃水180リットルを入れ、陽極に前記過酸化鉛-チタン電極を、陰極には、ステンレス（SUS30

4）板を使用し、図1に示すように3組の電極対を配置し、整流器を介して電流を流し、電流密度を5.2A/dm²とした。電極の有効電極面積は96dm²、極間距離は50mmとした。

【0044】電解酸化の条件は、電気量2.5アンペア/リットル、電圧12ボルトとし、200リットルの電解酸化浴の温度は電気ヒーターを使用し、電解初期の温度上昇に使用し、電解酸化浴の温度はほぼ60℃に保った。

【0045】振動攪拌機22は、図1に示すように配置した。振動攪拌による流動が電極群21、21、...の存在により妨害されることがないように電極板の延長方向側に振動攪拌機22を設置した。振動攪拌機22は、図3に示すように振動軸はステンレス製の二本8、8を用い、これに振動羽根固定部材を介して振動羽根板9を固定した7枚の振動羽根部は、75W×200Vの振動モータ1の振動を基本振動部材2、振動棒8を介して受けとり、電解酸化浴を振動攪拌する。浴は、振動羽根固定部材の振動と振動羽根板9のしなりにより流動が発生し、浴は均一に攪拌されている。振動モータはインバーターにより42Hzに制御されており、電極電流は15V、1000アンペアの整流器により、96dm²、15V、500アンペアの定電流、定電圧により作動させた。

【0046】電解酸化浴は、約4時間経過後にはニッケルバックテストの結果、ニッケルは数ppmとなり、8時間経過後には液は無色透明でニッケルバックテストの結果は、ニッケルが0ppmとなったことを示した。また、COD値についてみると、4時間経過後には2000ppm、8時間経過後には450ppmになり、12時間後にはCODは45ppmに低減した。この結果を

表3に示す。

【0047】

*【表3】

*

処理時間 (hr)	COD (ppm)	Ni (ppm)	Ph	温度 (℃)
0	11500	5200	4.7	25℃
4	2000	8	3.7	60℃
8	450	0	3.7	60℃
10	105	0	3.7	60℃
12	45	0	3.7	60℃

【0048】実施例2

図2に示すように、図1の装置の1部から液をとり出して再び装置に戻す循環回路24をつくり、この回路の一部を2重管とし、少なくとも内側の管が石英ガラス製の透明管であり、このなかに広帯域のC紫外線灯23(2KW)1灯を挿入し、紫外線照射を行った。液の循環量は毎分1.5リットル(最大10リットルまで上げることができる)とした。その結果、4時間経過後にニッケルバックテストの結果、ニッケルは2ppmとなり、CODは20ppmに低下しており、振動攪拌と紫外線の併用効果は著るしいものであった。

【0049】比較例1

実施例1において振動攪拌を行わないで実施する(これは通常の電解酸化処理に相当する)と、4時間経過後のニッケル含有量は、ニッケルバックテストがスケールオ※

フェーリング液A:

硫酸銅34.6g/50ミリリットル

フェーリング液B:

酒石酸カリウムナトリウム 173g/500ミリリットル

水酸化ナトリウム 50g/500ミリリットル

前記AとBを同量混合してなる系に、ホルムアルデヒドを容量で1/10~1/5の割合で混合し、pH12をpH4.5に調整してなる無電解銅電解廃液相当液を、実施例1と同様の方法で8時間処理した。電解は50℃で開始し、70℃に保持した。銅バックテストの結果、銅は0ppm、CODは150ppmであった。

【0052】実施例5

実施例4を実施例2と同様にして紫外線照射を併用したところ、銅バックテストの結果、銅は0ppm、CODは20ppmであった。また、銅はメタルとして98%

※—バーに測定できないほど多量であり、ppmで三桁のオーダーと推定された。またCODも7000~8000ppmであった。

20 【0050】実施例3

実施例1および2における浴組成をニッケルめっき廃液とし、陽極はSUS304電極を、陰極はニッケルめっき銅板をそれぞれ使用した以外は実施例1および2を繰り返した。ニッケルめっき廃液は、硫酸ニッケル5g/リットル、次亜リン酸ソーダ25g/リットル、亜硫酸ナトリウム25g/リットル、コハク酸25g/リットルの組成であった。その結果は、実施例1と2と同じようにすぐれたニッケル含有量の低下、およびCODの低下効果を示した。

30 【0051】実施例4

回収することができた。

【0053】比較例2

実施例4において、振動攪拌機を運転しない場合は、8時間経過後の銅バックテストの結果は、銅含有量はスケールオーバーして測定できない量であった。

【0054】実施例6

下記表に示す組成No.1のアルカリ性脱脂剤の廃液を実施例1と同様にして電解酸化処理した。

【0055】

【表4】

アルカリ性脱脂剤の組成

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
水酸化ナトリウム (g/リットル)	15	50	50	—	—
ケイ酸ナトリウム (g/リットル)	—	10	10	45	10
リン酸ナトリウム (g/リットル)	80	—	—	45	10
炭酸ナトリウム (g/リットル)	80	—	50	—	—
界面活性剤	少量	少量	少量	少量	少量

【0056】その結果は、下記表のとおりである。 * * 【表5】

経過時間 (h r)	BOD (p pm)	COD (p pm)
0	8,000	3,500
6	200	950
8	100	350

No. 2～No. 5のものについても、No. 1のもの ※アルカリ性脱脂剤の廃液を実施例2と同様に紫外線照射
とほぼ同様の結果が得られた。 30 を併用した。その結果は下記表のとおりである。

【0057】実施例7

※ 【表6】

経過時間 (h r)	BOD (p pm)	COD (p pm)
0	8,000	3,500
8	50	40

No. 2～No. 5のものについても、No. 1のもの
とほぼ同様の結果が得られた。

【0058】

【効果】

1. 金属成分を金属担体として高収率で回収できた。
2. 従来法に較べて短時間でCOD、BODを効率的に低下させることができ、COD、BODのレベルを驚くほど低いものとする事ができた。
3. 廃液中に金属が錯塩となって含まれているような場合であっても、金属含有量をp pmで1桁以下とすることができ、廃液中の金属成分は金属単体として回収することができる。

4. エアレーションを行う必要性がないので、エアレーションに伴う強烈な異臭がほとんど発生しないので、臭いにもとづく公害をおこさない。

5. 従来の電解酸化に比較してミストの発生が少ない。

6. 処理液は、そのまゝ下水に廃水できる程度まで金属成分やBOD、CODを低いものとする事ができた。

7. 本発明装置は、設備も簡単で、使用面積も小さい。

【図面の簡単な説明】

50 【図1】実施例1で用いた本発明の廃水処理装置の上面

図である。

【図2】本発明で紫外線照射を併用する場合の1実施態様を示す上面図である。

【図3】本発明で用いる振動攪拌機の1具体例を示す断面図である。

【図4】本発明で使用する振動攪拌機の1つの具体例を示す断面図である。

【図5】本発明で使用する振動攪拌機他の具体例を示す断面図である。

【図6】本発明の振動吸収機構（横ゆれ防止機構）の1例を示す拡大断面図である。

【図7】本発明で用いる振動攪拌機における振動応力分散手段としてゴム質リングを用いた場合の拡大断面図である。

【図8】AとBは、振動羽根板と振動羽根固定部材よりなる振動攪拌部材を示し、Aは断面図、Bは平面図であり、CはA、Bのものを一体化して成形した場合の断面図である。

【図9】振動羽根板の長さとしなりの程度をモデル的に示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 振動モーター
- 2 基本振動部材
- 3 振動伝達部材
- 4 接続部

5 スプリング

6 架台

7 電解酸化槽

8 振動棒

9 振動羽根板

10 振動羽根板固定部材

12 ナット

13 ナット

14 ナット

15 ナット

16 ワッシャーリング

17 振動棒のネジ溝

18 ゴム質リング

21 電極

22 振動攪拌機

23 紫外線灯

24 循環回路

26 ポンプ

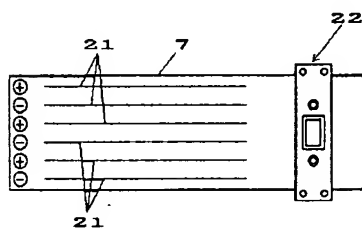
30 スペース

20 46 電解酸化槽またはそれに設けられた架台あるいは補強部材

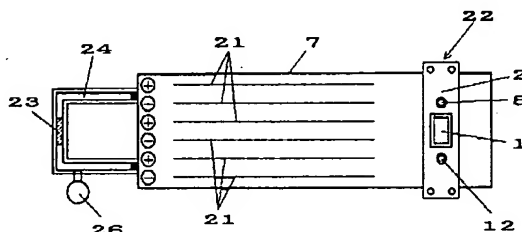
47 基本振動部材またはそれに設けられた架台あるいは補助部材より下方に垂直に伸びた支持棒

48 前記46より上方に垂直に伸びた支持棒

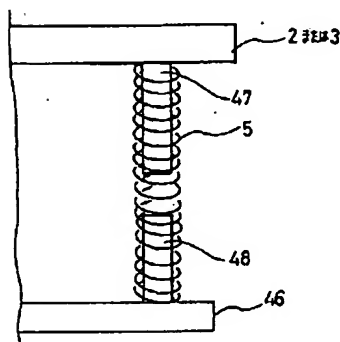
【図1】



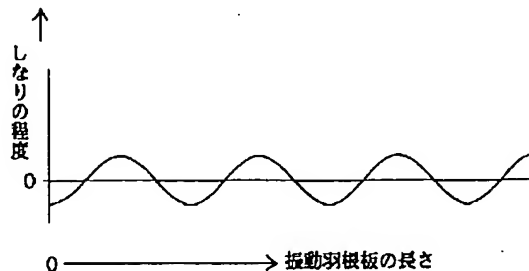
【図2】



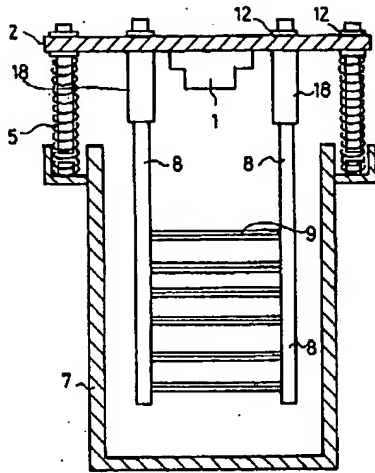
【図6】



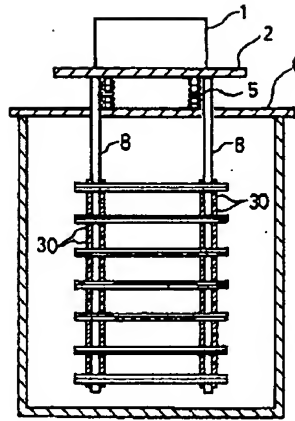
【図9】



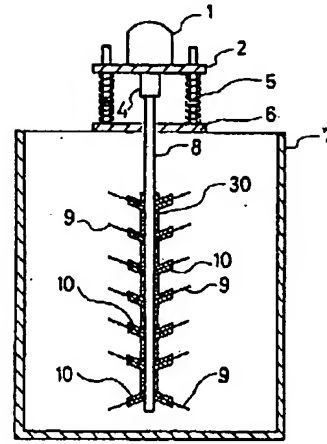
【図3】



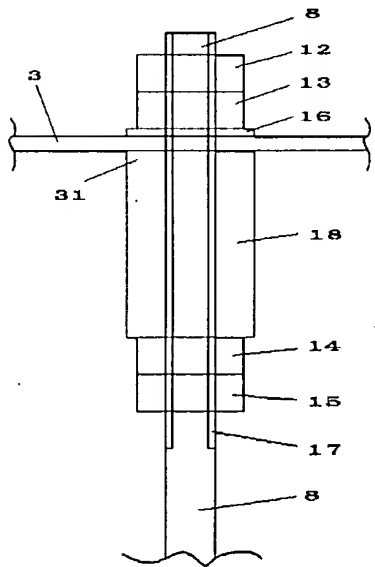
【図4】



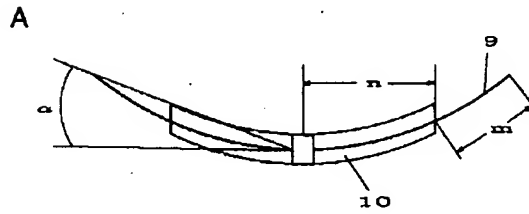
【図5】



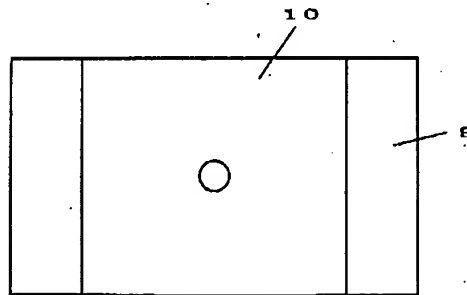
【図7】



【図8】



B



C

